Über die Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Alkalihydroxyd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Kambli
aus Zürich (Stadt)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933

Über die Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Alkalihydroxyd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Kambli
aus Zürich (Stadt)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1933

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 27. Juni 1933.

Prof. Dr. *M. Reinhard*,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XVI
Fasciculus Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Über die Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Alkalihydroxyd.

Das symmetrische Dibromäthan, Äthylenbromid, $BrCH_2—CH_2Br$ ist verschiedener Umsetzungen mit Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat fähig.

Einerseits erhielt schon *V. Savitsch*[1]) durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge Vinylbromid, $CH_2=CHBr$ und daneben Acetylen. *M. Miasnikow*[2]) führte Vinylbromid vollständig in Acetylen über, indem er es wiederholt durch sehr heisse alkoholische Kalilauge hindurchleitete. *M. Lwow* beobachtete beim Vinylbromid Polymerisation unter dem Einfluss kurzwelligen Lichts[3]).

Anderseits können auch beide Bromatome des Äthylenbromids in normaler Weise verseift und durch Hydroxyl ersetzt werden. *Zeller* und *Hüfner*[4]) stellten Glykol aus Äthylenbromid dar, indem sie 1 Mol $CH_2Br—CH_2Br$ mit 1 Mol Kaliumcarbonat und viel Wasser am Rückflusskühler kochten. Sie bekamen Ausbeuten bis 60%. Die Ausbeute ist deshalb relativ klein, weil auch mit wässrigem Alkalicarbonat ein Teil des Äthylenbromids sich zu Vinylbromid

[1]) *V. Savitsch*, A. **119**, 185 (1861). Übersetzt aus „Bl. Soc. chim. de France" séances du 27 avril et du 26 octobre 1860.

[2]) *M. Miasnikow*, A. **118**, 330 (1861).

[3]) *M. Lwow*, B. **11**, 1259 (1878).

[4]) *Zeller* und *Hüfner*, J. pr. [2] **11**, 231 (1875).

umsetzt. *G. Niederist*[1]) erhielt durch Verseifung von Äthylenbromid mit sehr viel Wasser ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln auch Glykol in Ausbeuten bis 60%. *A. Jeltekow*[2]) erhitzte Äthylenbromid mit Wasser und einem Überschuss von Bleioxyd im Einschmelzrohr auf 150° und beobachtete neben Glykol und Bleibromid bloss Spuren von Äthylenoxyd.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, den Mechanismus dieser Verseifungen quantitativ reaktionskinetisch zu erfassen. Besonders eingehend wurde die Verseifung mittelst alkoholischen Natriumhydroxyds untersucht. Hierbei beanspruchte die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und vom Wassergehalt des Reaktionsgemisches spezielles Interesse.

Experimenteller Teil.

a) Verseifung von Äthylenbromid mit Wasser und Carbonat.

Die Verseifung von Äthylenbromid zu Glykol wurde folgendermassen untersucht: Eine Lösung von Äthylenbromid in Wasser wurde mit Kaliumcarbonatlösung versetzt und im Thermostaten bei konstanter Temperatur gehalten. Von Zeit zu Zeit wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und die Menge des nach der Gleichung

$$BrCH_2—CH_2Br + 2\,H_2O \longrightarrow HOCH_2—CH_2OH + 2\,HBr$$

entstandenen Bromions argentometrisch nach *Volhard* titriert.

Die so erhaltenen Resultate waren reaktionskinetisch nicht brauchbar. Es scheint, dass in unkontrollierbarer Weise immer neben Glykol auch Vinylbromid entsteht:

$$BrCH_2—CH_2Br \longrightarrow BrCH=CH_2 + HBr$$

Nach der ersten Gleichung werden aus einem $CH_2Br—CH_2Br$ 2 Bromatome in Ionenform abgespalten, nach der zweiten Gleichung aber nur eins. Wenn nun beide Reaktionen nebeneinander verlaufen, so kann man aus der durch Titration ermittelten Gesamtmenge der Bromionen keinen Schluss auf den Verlauf der einzelnen Reaktionen ziehen. Dazu kommt noch die experimentelle Schwierigkeit, dass Äthylenbromid in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält weniger als 0,3% Äthylenbromid.

Als Resultat dieser Versuche kann nur festgehalten werden, dass bei der Verseifung einer derart verdünnten Äthylenbromidlösung mit verdünntem Kaliumcarbonat Ausbeuten an Glykol von 90% und mehr gewonnen werden können. Folgende Versuche mögen dies belegen:

Je 50 cm³ einer 0,26-proz. Äthylenbromidlösung ergaben nach 5-tägigem Erwärmen auf 48° folgende Titrationsdaten:

	0,1-n. $AgNO_3$		reagiert haben
	verbraucht	ber.	
1. mit 10 cm³ 2,5-n. K_2CO_3	13,20 cm³	13,85 cm³	95%
2. mit 10 cm³ 2,5-n. K_2CO_3	12,62	13,85	91%
3. mit 5 cm³ 2,5-n. K_2CO_3	13,48	13,85	97%

[1]) *G. Niederist*, A. **196**, 356 (1879).
[2]) *A. Jeltekow*, B. **6**, 558 (1873).

Der unter „berechnet" aufgeführte Titrationswert würde einer vollständigen Umsetzung des Äthylenbromids zu Glykol entsprechen.

b) Verseifung von Äthylenbromid mit Alkalicarbonat in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Die Löslichkeit des Äthylenbromids in Wasser wird durch Zusatz von Äthylalkohol erheblich heraufgesetzt. Gleichzeitig sinkt jedoch die Löslichkeit für Kaliumcarbonat. Als Lösungsmittel wurde 50-proz. Sprit gewählt, weil beide Komponenten darin genügend löslich sind. In den folgenden Versuchen enthielten 100 cm³ Reaktionsgemisch 1,992 g = 10,61 Millimol Äthylenbromid und 12,50 Millimol Kaliumcarbonat, also einen kleinen Überschuss an Kaliumcarbonat.

100 cm³ Reaktionsgemisch am Rückflusskühler gekocht (Temp. 84—85°)

	Stunden	cm³ verbraucht
je 10 cm³ mit 0,1-n. Silbernitratlösung titriert	18	11,84
	24	11,88
	43	11,83

100 cm³ Reaktionsgemisch im Thermostaten auf 60° erwärmt.

	Stunden	cm³ verbraucht
je 10 cm³ mit 0,1-n. Silbernitratlösung titriert	42	9,86
	50	10,27
	72	10,76
	101	10,90

Offenbar hat sich das Äthylenbromid hier nur zum kleinsten Teil zu Glykol umgesetzt. Denn wenn aus einer Molekel Äthylenbromid zwei Bromatome herausgenommen würden, so müssten 10,61 Millimol Äthylenbromid Titrationen von 21,22 cm³ 0,1-n. Silbernitratlösung bedingen. Hätte sich das Äthylenbromid quantitativ zu Vinylbromid umgesetzt, so müsste das Titrationsergebnis 10,61 cm³ sein. Anscheinend verlaufen auch hier beide Reaktionen nebeneinander. Der Unterschied gegenüber der Verseifung mit wässrigem Alkalicarbonat besteht darin, dass hier Vinylbromid das Hauptprodukt und Glykol das Nebenprodukt ist.

Auch die hier gewonnenen Resultate waren der reaktionskinetischen Deutung nicht zugänglich.

c) Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Natriumhydroxyd.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verseifungen nach a) und b) gelang es, die Reaktion zwischen Natriumhydroxyd und Äthylenbromid so zu leiten, dass ein einheitliches Produkt, nämlich Vinylbromid, entstand. Die hier gewonnenen Daten konnten auch reaktionskinetisch ausgewertet werden.

Die Hauptfrage war, ob wirklich auf eine Molekel Äthylenbromid genau ein Bromatom herausgenommen wird. Um dies festzustellen, wurden Reaktionsgemische, die in äthylalkoholischer

Lösung Äthylenbromid und einen ziemlichen Überschuss an Natriumhydroxyd enthielten, im verdunkelten Thermostaten bei Temperaturen um 20° tagelang sich selbst überlassen. Dann wurden dem Gemisch im Abstand von etlichen Tagen Proben entnommen und titriert. Die Titration geschah hier, wie auch in den späteren Versuchen, nach *Volhard* in 150 cm^3 Wasser, enthaltend 10 cm^3 2,5-n. Salpetersäure und etwas Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator. Da weder Äthylenbromid noch Vinylbromid mit Silbernitrat reagieren, so wurde auf diese Weise die Menge des aus dem organischen Körper herausgenommenen Broms einwandfrei bestimmt. Diese verschiedenen, zeitlich weit auseinanderliegenden Titrationen ergaben Zahlen, die sämtlich in der Nähe des aus der verwendeten Menge Äthylenbromid errechneten Grenzwerts lagen.

Ber. cm^3		21,21	19,50
Gef. cm^3	nach 2 Tagen	20,82	19,27
	4	21,08	19,31
	6	21,15	19,44
	8	21,12	19,43
	10	21,14	19,49

Auf Grund dieser und ähnlicher Resultate wurde bei den weiteren Versuchen die Endtitration aus der eingewogenen Menge Äthylenbromid berechnet.

Ging die Reaktion unter dem Einfluss des Tageslichts vor sich, so wurden regelmässig zu hohe Titrationswerte gefunden.

Z. B. Ber. 21,21 cm^3 Gef. nach 5 Tagen 21,52 cm^3
12 Tagen 21,93 cm^3

Die Wirkung des Tageslichts äussert sich nicht sehr stark, doch liegen die Abweichungen weit ausserhalb der Titrationsfehler.

Dagegen traten sehr grosse Abweichungen dann auf, wenn die Reaktion im diffusen Tageslicht durch Kochen am Rückflusskühler in wenigen Stunden zu Ende geführt wurde.

Z. B. 3,664 g Äthylenbromid in 100 cm^3 alkoholischer Natronlauge; davon
10 cm^3 titriert 22,10 cm^3 0,1-n. $AgNO_3$
statt ber. 19,50 cm^3

Das hierbei entstehende Acetylen lässt sich qualitativ direkt als Acetylensilber nachweisen.

Versuche, bei denen Natriumhydroxyd mit einem Überschuss an Äthylenbromid zusammengebracht wurde, ergaben folgendes Bild: Nach Beendigung der Reaktion ist das Reaktionsgemisch neutral, Phenolphtalein bleibt farblos, mit Methylorange erhält man den Neutralpunkt nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 0,5-n. Salzsäure. Die mit Phenolphtalein titrierte ursprünglich verwendete Menge Natronlauge entspricht genau der nach Beendigung der Reaktion titrierten Menge Bromion.

Es bleibt noch zu bemerken, dass bei Abwesenheit jeglichen säurebindenden Mittels Äthylenbromid bei Temperaturen bis 50° mit wasserhaltigem Alkohol überhaupt nicht, mit Wasser in kaum messbarer Menge reagiert.

Im Laufe der Untersuchungen stellte es sich heraus, dass schon kleine Wasserzusätze einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Um hier klare Verhältnisse zu haben, erwies es sich als notwendig, den Alkohol in wasserfreiem Zustand zu verwenden. Der gewöhnliche, ca. 95-proz. Alkohol, denaturiert mit 1% Methylalkohol und 0,01% Aceton, wurde über gebranntem Kalk am Rückflusskühler getrocknet und zweimal mit Natriummetall destilliert. Kontrollversuche mit nicht denaturiertem absolutem Alkohol ergaben keine abweichenden Resultate.

Das alkoholische Ätznatron wurde bei den ersten Versuchen durch Auflösen von festem Natriumhydroxyd in 95-proz. Alkohol, bei späteren Versuchen durch Auflösen von Natriummetall in absolutem Alkohol dargestellt. Ätzkali konnte nicht verwendet werden, weil das bei der Reaktion entstehende Kaliumbromid viel weniger löslich ist als Natriumbromid. Es krystallisiert schon am Anfang des Versuchs aus. Die Titration einer Flüssigkeitsprobe ergibt dann immer nur die Sättigungskonzentration von Kaliumbromid und erlaubt keinen Schluss auf den Fortgang der Reaktion.

Reaktionskinetische Versuche.

Bekannte Mengen von Äthylenbromid und Natriumhydroxyd in äthylalkoholischer Lösung wurden auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht, in einem Messkölbchen (meist 100 cm^3) mit Glasverschluss gemischt und mit Alkohol zur Marke aufgefüllt. Im Thermostaten ging die Reaktion im Dunkeln bei konstanter Temperatur vor sich. Die Heizung des Thermostaten geschah auf elektrischem Wege. Der Thermoregulator, der die Ein- und Ausschaltung des Relaisstromes besorgte, war eine in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel entwickelte Spezialkonstruktion ohne Quecksilber. Das Wasser des Thermostaten konnte mit einem Fehler von höchstens $\pm$ 0,05° auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten werden.

In Zeitabständen, die je nach der Reaktionsgeschwindigkeit passend gewählt waren, wurden dem Reaktionsgemisch mit der Pipette Proben (meist 10 cm^3) entnommen und nach *Volhard* auf Bromiongehalt titriert. Die Reaktion wurde im Temperaturintervall von 21° bis 31° untersucht.

Im folgenden soll a die molare Konzentration des Äthylenbromids, b die molare Konzentration des Ätznatrons und x die Anzahl Mol des umgesetzten Äthylenbromids, gemessen durch Titration

des freigemachten Bromions, bedeuten. Entsprechend der der Reaktion zugrunde liegenden Gleichung

$$BrCH_2—CH_2Br + NaOH \longrightarrow BrCH = CH_2 + H_2O + NaBr$$

kann man annehmen, dass eine Molekel $BrCH_2—CH_2Br$ mit einer Molekel Natriumhydroxyd in Reaktion tritt. Es würde sich eine Reaktion zweiter Ordnung abspielen und die Reaktionskonstante k sich ergeben durch Integration von

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) \qquad \text{I)}$$

Die Reaktion könnte sich jedoch auch in zwei Stufen abspielen:

a) $BrCH_2—CH_2Br \longrightarrow BrCH = CH_2 + HBr$
b) $HBr + NaOH \longrightarrow NaBr + H_2O$

b) würde als Ionenreaktion auf alle Fälle mit ungleich grösserer Geschwindigkeit verlaufen als a). Da allgemein immer der langsamer verlaufende Vorgang die Ordnung der Reaktion bestimmt, in diesem Fall aber a) eine monomolekulare Reaktion darstellt, so würde der Gesamtverlauf eine Reaktion erster Ordnung darstellen. k ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$dx/dt = k(a-x) \qquad \text{II)}$$

Die folgenden Versuche ergeben nun, dass unter Zugrundelegung der Gleichung (I) (Reaktion zweiter Ordnung) die Werte für k recht gut konstant werden. Die integrierte Gleichung (I) lautet:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{b-a} \ln \left[\frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right]$$

Bei der Ausrechnung wurde nun statt des natürlichen Logarithmus der dekadische Logarithmus verwendet. Die so ermittelten Werte k' sind mit den richtigen Werten k verknüpft durch die Gleichung:

$$k' = k \times 0{,}4343$$

Im folgenden sind überall die Werte für $k' = k \cdot 0{,}4343$ angegeben. Auch bei den Versuchen, wo $a = b$, und dementsprechend

$$dx/dt = k(a-x)^2, \text{ also } k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]$$

wurde der gleichmässigen Darstellung wegen das k auf k' umgerechnet

Versuch 58: $a = 0{,}3704$ $b = 0{,}8480$ (in Mol/Liter) $t = 21°{,}0$

Zeit (Min.)	x	$b-x$	$a-x$	$k \times 0{,}4776 \times 0{,}4343$
20	0,1224	0,7256	0,2480	0,00530
34	0,1776	0,6704	0,1928	0,00532
			Mittel	0,00531
				$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}0111}$

Versuch 59: $a = 0{,}1852$ $b = 0{,}1852$ $t = 21^0{,}0$

Zeit	x	$a-x$	k	
25	0,0200	0,1652	0,0262	
45	0,0330	0,1522	0,0260	
72	0,0478	0,1374	0,0261	
93	0,0570	0,1282	0,0258	
149	0,0780	0,1072	0,0264	
185	0,0867	0,0985	0,0257	
1060	0,1546	0,0306	0,0258	
		Mittel	0,0260	
				$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}0113}$

Versuch 61: $a = 0{,}0926$ $b = 0{,}1481$ $t = 21^0{,}0$

Zeit	x	$b-x$	$a-x$	$k \times 0{,}0555 \times 0{,}4343$
47	0,0147	0,1334	0,0779	0,000 630
91	0,0252	0,1229	0,0674	626
135	0,0339	0,1142	0,0587	629
				Mittel 628
				$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}0113}$

Weiterhin wurde dieselbe Reaktion bei höherer Temperatur untersucht. Wiedergegeben sei hier je ein Versuch bei $26{,}0^0$ und $31{,}0^0$.

Versuch 62: $a = b = 0{,}1852$ $t = 26^0{,}0$

Zeit	x	$a-x$	k	
32	0,0412	0,1440	0,0485	
82	0,0793	0,1059	0,0493	
114	0,0941	0,0911	0,0490	
		Mittel	0,0489	$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}0213}$

Versuch 64: $a = b$ $0{,}1852$ $t = 31^0{,}0$

Zeit	x	$a-x$	k	
31	0,0625	0,1208	0,0910	
62	0,0937	0,0896	0,0920	
86	0,1088	0,0745	0,0924	
113	0,1204	0,0629	0,0923	
147	0,1303	0,0530	0,0914	
172	0,1353	0,0480	0,0896	
		Mittel	0,0915	$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}03^{-}8}$

Auch für 24,0° und 29,0° wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Siehe Tabelle weiter unten.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird sehr gut dargestellt durch die exponentielle Formel

$$k_{t_1} = k_{t_0} e^{r(t_1 - t_0)} \qquad \text{(III)}$$

Für das praktische Rechnen mit Logarithmen eignet sie sich besser in der Form

$$k_{t_1} = k_{t_0} 10^{s(t_1 - t_0)} \qquad \text{(IV)}$$

wobei $s = 0{,}4343 \times r$

Als Wert für s ergibt sich im Mittel 0,05473 (s. a. unten). Ein Teil der Ungenauigkeiten der k-Werte innerhalb der Versuche erklärt sich aus dem relativ grossen Wert für s. Eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,05° im Reaktionsgemisch konnte nicht streng garantiert werden. Differenzieren wir aber die Formel (III) nach t_1 und lassen gleichzeitig die Indices weg:

$$dk/dt = k \cdot r \text{ oder } dk = k \cdot r \cdot dt$$

Für $dt = 0{,}1°$ statt unendlich klein gesetzt, ergibt sich aber schon ein Fehler von 1,3%.

Wir fanden im weiteren, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ganz erheblich abnahm, wenn als Lösungsmittel statt absolutem Alkohol, Alkohol-Wasser-Gemische verwendet wurden.

Versuch 50: $a = 0{,}1950$ $b = 0{,}2770$ $t = 21°{,}0$ 5 cm³ Wasser

Zeit	x	$b - x$	$a - x$	$k \times 0{,}0820 \times 0{,}4343$
15	0,0173	0,2597	0,1777	0,000 824
30	0,0327	0,2443	0,1623	838
48	0,0483	0,2287	0,1467	843
75	0,0663	0,2107	0,1287	825
113	0,0870	0,1900	0,1080	825
181	0,1116	0,1654	0,0834	804
			Mittel	0,000 826
				$k \times 0{,}4343 =$ **0,0101**

Versuch 66: $a = b = 0{,}2482$ $t = 21°{,}0$ 5 cm³ Wasser

Zeit	x	$a - x$	k	
29	0,0358	0,2124	0,0234	
61	0,0649	0,1833	0,0234	
90	0,0849	0,1633	0,0233	
121	0,1015	0,1467	0,0231	
		Mittel	0,0233	$k \times 0{,}4343 =$ **0,0101**

Versuch 44: $a = 0{,}2121$ $b = 0{,}5452$ $t = 21^0{,}0$ 10 cm³ Wasser

Zeit	x	$b-x$	$a-x$	$k \times 0{,}331 \times 0{,}4343$
15	0,0299	0,5153	0,1822	0,00276
30	0,0550	0,4902	0,1571	0,00280
44	0,0744	0,4708	0,1377	0,00281
72	0,1036	0,4416	0,1085	0,00277
104	0,1285	0,4167	0,0836	0,00276
135	0,1442	0,4010	0,0679	0,00270
			Mittel	0,00278
				$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}00835}$

Versuch 67: $a = b = 0{,}2482$ $t = 21^0{,}0$ 10 cm³ Wasser

Zeit	x	$a-x$	k	
30	0,0309	0,2173	0,0191	
66	0,0596	0,1886	0,0193	
93	0,0767	0,1715	0,0194	
119	0,0898	0,1584	0,0192	
151	0,1040	0,1442	0,0192	
		Mittel	0,0192	$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}00834}$

Versuch 73: $a = b = 0{,}2482$ $t = 21^0{,}0$ 15 cm³ Wasser

Zeit	x	$a-x$	k	
35	0,0309	0,2173	0,0164	
74	0,0570	0,1912	0,0162	
100	0,0713	0,1769	0,0162	
134	0,0868	0,1614	0,0162	
168	0,0989	0,1493	0,0159	
		Mittel	0,0162	$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}00703}$

Versuch 78: $a = b = 0{,}2482$ $t = 21{,}^0 0$ 20 cm³ Wasser

Zeit	x	$a-x$	k	
29	0,0234	0,2248	0,0144	
63	0,0454	0,2028	0,0143	
94	0,0632	0,1859	0,0144	
127	0,0765	0,1717	0,0141	
154	0,0879	0,1603	0,0143	
		Mittel	0,0143	$k \times 0{,}4343 = \mathbf{0{,}00622}$

Das Diagramm gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k vom Wasserzusatz wieder, bei konstant gehaltener Temperatur von 21°. Eine einfache mathematische Gesetzmässigkeit ist nicht zu erkennen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in alkoholisch-wässrigen Lösungen bei höheren Temperaturen wurde ebenfalls untersucht. Die Resultate sind weiter unten in einer Tabelle zusammengestellt. Als Beispiel sei folgender Versuch wiedergegeben:

Versuch 69: $a = b = 0{,}1843$ $t = 31{,}0$° 20 cm³ Wasser

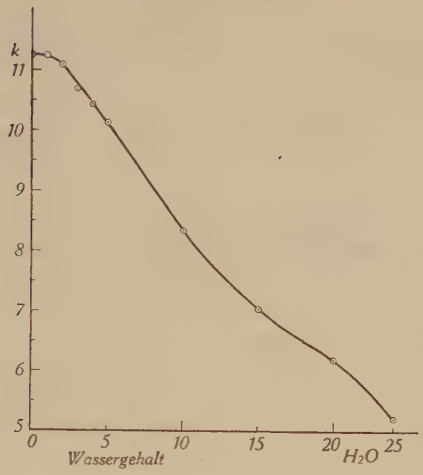
Zeit	x	$a-x$	k	
36	0,0460	0,1383	0,0501	
66	0,0709	0,1134	0,0513	
91	0,0854	0,0998	0,0505	
131	0,1012	0,0831	0,0505	
155	0,1084	0,0759	0,0501	
		Mittel	0,0505	$k \times 0{,}4343$ **0,0220**

Für Reaktionsgemische mit gleichem Wassergehalt sind nun wiederum die k-Werte für verschiedene Temperaturen darstellbar durch die Gleichung (IV). Es stellt sich dabei heraus, dass der Zahlenwert für den Faktor im Exponenten, s, unabhängig vom Wasserzusatz derselbe bleibt, und auch denselben Wert für Reaktionsgemische mit absolutem Alkohol besitzt. Die folgende Tabelle gibt die beobachteten Werte für k und die nächste die aus den k-Werten berechneten Werte für s.

cm³	21°	24°	26°	29°	31°
0	11,25	16,50	21,30	30,9	39,8
5	10,10	—	19,05	—	35,7
10	8,35	12,05	15,80	22,8	29,4
15	7,04	—	13,10	—	24,6
20	6,22	9,04	11,85	17,35	22,0
25	5,40	7,89	10,00	14,60	19,25

Die berechneten Werte für s sind:

cm³	21°	24°	26°	29°	31°
0		0,05544	0,05524	0,05485	0,05487
5		—	0,05511	-	0,05484
10		0,05310	0,05539	0,05453	0,05467
15	-	—	0,05394	—	0,05434
20	-	0,05413	0,05599	0,05569	0,05486
25	-	0,05489	0,05352	0,05399	0,05520



Theoretischer Teil.

Es kann nach den vorstehenden Versuchen als erwiesen betrachtet werden, dass die in alkoholischer Lösung sich abspielende Reaktion

$$CH_2Br—CH_2Br + NaOH \longrightarrow NaBr + CH_2=CHBr + H_2O$$

rein bimolekular verläuft. Die Werte der Reaktionskonstanten k sind nicht nur für einen bestimmten Versuch konstant; sie bleiben auch gleich, wenn man die Konzentration im Verhältnis bis 1 : 8 ändert. Bei dieser Änderung hat man überdies die Möglichkeit, die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Verhältnis zueinander zu ändern. Bei den hier wiedergegebenen Versuchen reagierten entweder äquivalente Mengen von Natriumhydroxyd und Äthylenbromid, oder es war Natriumhydroxyd im Überschuss vorhanden, weil überschüssiges Äthylenbromid beim Titrieren in wässriger Lösung feindispers ausfällt und die Titrationsgenauigkeit herabsetzt. (Es wurden jedoch auch Versuche gemacht, bei denen Äthylenbromid im Überschuss reagierte. Auch dann waren die k-Werte mit annähernd derselben Genauigkeit konstant und gleich den anderweitig ermittelten Werten).

Die Reaktion dürfte wohl im Sinne der *Brönstedt*'schen Theorie[1]) über einen Zustand maximaler Instabilität verlaufen, der als solcher definitionsgemäss nicht gefasst werden kann, höchstens symbolisch angedeutet werden könnte, vielleicht durch

$$\begin{array}{ccc} Br—CH_2 & —CHBr—H \\ \diagup\!\!\!\!\diagdown & \\ Na & \quad OH \end{array}$$

[1]) *Brönstedt*, Z. physikal. Ch. **102**, 196 (1922); Am. Soc. **42**, 761 (1920); *Christiansen*, Z. physikal. Ch. **113**, 35 (1924); *G. Akerlöf*, Z. physikal. Ch. **98**, 260 (1921).

Der Zerfall dieses Produktes maximaler Instabilität ginge dann momentan vor sich. Man kann auf alle Fälle nicht annehmen, dass die Natronlauge einfach den entstehenden Bromwasserstoff abfängt, während bei der zum Glykol führenden Verseifung in wässriger Lösung das Alkalicarbonat wahrscheinlich gerade diese Funktion erfüllt.

Vorläufig noch ungeklärt ist die Frage, warum der Zusatz von Wasser zum Lösungsmittel Äthylalkohol ein so erhebliches Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Im Prinzip ist es ja nicht verwunderlich, dass das Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit einer darin sich abspielenden Reaktion einen bestimmenden Einfluss hat. Erklärungsversuche stossen jedoch oft auf Schwierigkeiten. Nach *M. Magat*[1]) wäre die Änderung von *k* auf eine durch den Wasserzusatz erfolgte Änderung des elektrischen Dipolmoments von Alkohol zurückzuführen. In Betracht käme auch eine durch den Wasserzusatz bewirkte Umgruppierung des sog. *Ornstein*'schen Schwarms[2]) der Lösungsmittelmolekeln um die reagierende Molekel. *Gösta Åkerlöf* untersucht die Aktivitätskoeffizienten von Natrium-, Kalium-, Lithium-Verbindungen u. a. auch von Natriumhydroxyd in (Methyl-)Alkohol-Wassergemischen[3]). Da der Aktivitätskoeffizient mit dem Dissoziationsgrad in Zusammenhang steht, findet *Åkerlöf* ein Abfallen des Aktivitätskoeffizienten mit abnehmendem Wassergehalt. Zu diskutieren wäre vielleicht auch die Frage, ob für die vorliegende Reaktion mit Äthylenbromid das elektrolytisch dissoziierte Natriumhydroxyd gar nicht in Betracht kommt und überhaupt nur das molekular gelöste Natriumhydroxyd reagiert. So würde dann durch die elektrolytische Dissoziation die Konzentration an reaktionsfähigem, nicht dissoziiertem Natriumhydroxyd herabgesetzt. Die Messungen von *Åkerlöf* machen es sogar wahrscheinlich, dass bei alkoholischen Lösungen mit relativ wenig Wassergehalt die Änderung des Dissoziationsgrades bei Abnahme der Natriumhydroxyd-Konzentration, wie sie im Verlauf eines Versuches eintritt, unterhalb der Fehlergrenze dieser reaktionskinetischen Bestimmungen liegt.

Im Diagramm, das die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels angibt, verdient der oberste Teil des Kurvenasts besondere Beachtung. Die Versuche, die den *k*-Wert für den Wasserzusatz 0 lieferten, wurden angesetzt mit absolutem Alkohol, Äthylenbromid und einer Lösung von Natrium-Metall in absolutem Alkohol, also Natrium-Alkoholat. 100 cm³ Reaktionsgemisch enthielten dabei je nach Versuch zwischen 10/1000 und 80/1000 Mol Natrium, im Durchschnitt 20/1000. Es

[1]) *M. Magat*, Z. El. Ch. **38**, 619 (1932).

[2]) *Ornstein*, Z. Kryst. **79**, 90 (1931).

[3]) *G. Åkerlöf*, Am. Soc. **52**, 2353 (1930).

ist nun nicht anzunehmen, dass die zur Zersetzung des Natriumalkoholats nötige Menge Wasser, d. h. ca. 0,5 cm³ entsprechend 0,5% des verwendeten Alkohols, bereits im Alkohol vorhanden gewesen sei, nachdem dieser zweimal über Natrium-Metall destilliert worden war. Ebensowenig kann 0,5 cm³ Wasser versehentlich oder aus der Luft regelmässig in den Alkohol gelangen.

Der k-Wert für den Wasserzusatz 0 liegt nun erheblich tiefer, als eine Extrapolation aus den übrigen Werten vermuten liesse. Die Vermutung liegt nahe, dass das bei der Reaktion nebenbei gebildete Wasser

$$BrCH_2—CH_2Br + NaOH \longrightarrow NaBr + CH_2{=}CHBr + H_2O$$

als Wasserzusatz „antikatalytisch" wirkt und so zu kleine Werte für k vortäuscht.

Diese Gleichung muss aber eben für den Fall Wasserzusatz = 0 ersetzt werden durch

$$BrCH_2—CH_2Br + NaOC_2H_5 \longrightarrow NaBr + CH_2CHBr + C_2H_5OH$$

so dass gar kein Wasser entsteht. Da das Natriumäthylat gegen Wasser nicht beständig ist, bei einem Zusatz von 1 bis 2 cm³ Wasser wohl schon alles Äthylat zersetzt ist und die Reaktionskonstante dagegen noch beinahe gleich derjenigen für absoluten Alkohol (d. h. Natriumäthylat) ist, so kommen wir zum interessanten Schluss, dass bei dieser Reaktion Natriumäthylat qualitativ wie quantitativ dieselbe Wirkung hat, wie Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von k ergab im vorliegenden relativ kleinen Temperaturintervall von 21° bis 31° genau den exponentiellen Verlauf. Die Darstellung mittelst der hier verwendeten Gleichung:

$$k_{t_1} = k_{t_0} e^{r(t_1 - t_0)}$$

ist in der Literatur sonst nicht üblich. Sie entbehrt der theoretischen Begründung und ist wohl auch über grössere Temperaturintervalle nicht verwendbar. *Richard C. Tolman* gibt für bimolekulare Reaktionen in gasförmiger Phase[1]) die Formel:

$$-dc/dt = k \cdot c \cdot c' = k' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E+E'}{R \cdot T}} \cdot c \cdot c'$$

$$\text{also} \qquad k = k' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E+E'}{R \cdot T}}$$

Für Reaktionen in flüssiger Phase gibt man gewöhnlich den sog. Temperaturkoeffizienten von k an, nämlich k_{t_1}/k_{t_0} für $t_1 — t_0 = 10°$. Bei der hier untersuchten Reaktion ergibt sich

$$\frac{k_{31}}{k_{21}} = 3{,}53$$

[1]) *R. C. Tolman*, Am. Soc. **47**, 1524 (1925).

Dieser Wert ist relativ hoch, bleibt aber immer noch hinter dem höchsten bekannten Wert:

$$\frac{k_0}{k_{70}} = 4{,}69$$

für die Zersetzung von Trichloressigsäure in wässriger Lösung zurück, vgl. *A. N. Kappanna*[1]).

Die hier zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit verwendete Gleichung (III) bzw. (IV) führt als Mass für das Anwachsen von k anstelle des „Temperaturkoeffizienten" den exponentiellen Faktor s ein. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich dabei zu numerus 10 s. Aus der Konstanz der s-Werte in der weiter oben wiedergegebenen Tabelle lässt sich besonders deutlich die Tatsache ablesen, dass die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Reaktion unabhängig vom Wasserzusatz ist, während der Absolutwert der Reaktionskonstante bei Wasserzusatz stark abnimmt. Es ist ohne weiteres klar, dass nicht nur der absolute Wert von k, sondern auch dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur, für eine Reaktion charakteristisch ist. Hier ergibt sich also eine Invarianz von s bei durch Wasserzusatz verändertem k.

Zusammenfassung.

Äthylenbromid wurde verseift:

a) mit Kaliumcarbonat in verdünnter wässriger Lösung,
b) mit Kaliumcarbonat in 50-proz. Äthylalkohol-Wasser-Gemisch,
c) mit Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung.

Während die bei a) und b) gewonnenen Resultate sich reaktionskinetisch nicht auswerten liessen, ergab sich bei c) folgendes: Die Umsetzung von Äthylenbromid mit Natronlauge zu Vinylbromid in alkoholischer Lösung ist rein bimolekular. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch erheblich herabgesetzt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wird dargestellt durch die exponentielle Formel:

$$k_{t_1} = k_{t_0} \cdot e^{r(t_1 - t_0)} = k_{t_0} \cdot 10^{s(t_1 - t_0)}$$

Auch bei Reaktionsgemischen, deren Reaktionskonstante durch Zusatz von Wasser herabgesetzt ist, gilt dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur mit demselben Koeffizienten r, bzw. s.

[1]) *A. M. Kappanna*, Z. physikal. Ch. [A] **158**, 355 (1932).

Curriculum vitae.

Ich, *Walter Paul Kambli*, bin am 15. Oktober 1907 in Wald, Kanton Zürich, geboren als Sohn von Hans Kambli, Pfarrer in Wald, und Louise Kambli, geb. Schulthess. Wie mein Vater bin ich im Genuss des Bürgerrechts von Zürich und Wald. Im Jahre 1909 siedelte meine Familie nach Basel über, wo mein Vater bis jetzt im Pfarramt tätig ist.

In Basel besuchte ich die Primarschule und das Untere Gymnasium. Im Frühjahr 1922 trat ich in die Obere Realschule über und verliess diese mit dem Reifezeugnis im Herbst 1926.

Darauf begann ich an der Universität Basel das Studium der Physik. Da ich mich auch für Chemie sehr interessierte, beschloss ich, Chemie als Nebenfach zu wählen und belegte schon zu Beginn meines Studiums Praktika in anorganischer Chemie. Im Herbst 1929 entschloss ich mich, als Hauptfach nicht Physik, sondern physikalische Chemie zu wählen. So bestand ich im Februar 1931 das erste Verbandsexamen in anorganischer Chemie. Im Sommer-Semester 1931 arbeitete ich unter der Leitung von Prof. W. N. Haworth an der Universität Birmingham organisch-chemisch. Seit dem Herbst 1931 bearbeitete ich auf Anregung und unter der Anleitung von Herrn Prof. Bernoulli in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel das Thema, das meiner Dissertation zu Grunde liegt.

Ich habe folgende Nebenfachexamina bestanden:

Experimentalphysik: März 1930. Mathematik: Februar 1932. Chemie: Juni 1933.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, Übungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bernoulli, Bürki, Fichter, Flatt, Häberlin, Hagenbach, Haworth, Matthies, Mohrmann, Ostrowski, Ruggli, Rupe, Schmid, Spiess, Veillon, Wehrli, Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren, besonders aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen herzlichen und bleibenden Dank auszusprechen.

Basel, im Juli 1933.

Walter Kambli.